

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

5. E5793-01

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-064083

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C25D 3/02  
C25D 3/38  
C25F 3/04  
H01L 21/288

(21)Application number : 10-237310

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 24.08.1998

(72)Inventor : MUROYAMA MASAKAZU

(54) ELECTROLYSIS, ELECTROLYTE AND PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolytic method with bubbles generated in an electrolyte decreased in electrolysis such as electroplating and capable of performing good electrolysis, an electrolyte and a method for producing a semiconductor device using the electroplating method by the electrolyte.

SOLUTION: An electrolyte admixed with 0.01-5% nonionic surfactant as an antifoaming agent is used to conduct such electrolysis as electroplating. An acetylenediol surfactant, an ethylene glycol surfactant, a polyethylene glycol surfactant, or the like, are used as the nonionic surfactant. When copper is electroplated, an electrolyte prepared by adding a nonionic surfactant to an aq. copper sulfate soln. as an antifoaming agent is used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-64083

(P2000-64083A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	国際記号	F 1	フーリイ(参考)
C 2 5 D	3/02	C 2 5 D	3/02
3/38	3/38	4 K 0 2 3	
C 2 5 F	3/04	C 2 5 F	3/04
4 M 1 0 4			
H 0 1 L	21/288	H 0 1 L	21/288
		E	

発明者 永田 求 請求項の範囲 20 O L (全 9 頁)

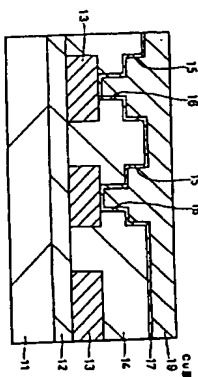
(21) 出願番号	特開平10-237310	(71) 出願人	00002185 ソニー株式会社
(72) 出願日	平成10年8月24日 (1998. 8. 24)	(72) 発明者	東京都品川区北品川6丁目7番55号 品山 雅和
		(74) 代理人	ソニー株式会社内 1000827/02 井理士 杉浦 正和
		Fターム(参考)	4A023 A18 B406 C803 C805 G14 D111 4A104 B882 C001 D052 F118

(54) 発明の名称 電解処理方法、電解液および半導体装置の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 電解めっきなどの電解処理を行うときに電解液中に発生する気泡を低減し、良好な電解処理を行うことのできる電解処理方法、電解液およびこの電解液による電解めっき法を用いた半導体装置の製造方法を提供すること。

【解決手段】 清浄剤として非イオン系界面活性剤を0.01～5%添加した電解液を用いて電解めっきなどの電解処理を行う。非イオン系界面活性剤としては、フセチレンジオール系界面活性剤、エチレングリコール系界面活性剤、ポリエチレングリコール系界面活性剤などを用いる。銅を電解めっきする場合は、硫酸銅水溶液に清浄剤として非イオン系界面活性剤を添加した電解液を用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解液を用いて被処理物の電解処理を行うようにした電解処理方法において、

清浄剤として非イオン系界面活性剤が添加された電解液を用いるようにしたことを特徴とする電解処理方法。

【請求項2】 上記電解液に上記非イオン系界面活性剤が0.01～5%添加されていることを特徴とする請求項1記載の電解処理方法。

【請求項3】 上記電解液に上記非イオン系界面活性剤が0.1～5%添加されていることを特徴とする請求項1記載の電解処理方法。

【請求項4】 上記電解液が硫酸銅水溶液に非イオン系界面活性剤が添加されたものであることを特徴とする請求項1記載の電解処理方法。

【請求項5】 上記非イオン系界面活性剤がフセチレンジオール系界面活性剤、エチレングリコール系界面活性剤、ポリエチレングリコール系界面活性剤および多価アルコール系界面活性剤からなる群より選ばれた少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1記載の電解処理方法。

【請求項6】 上記フセチレンジオール系界面活性剤が、疎水基としてアルキル基を有し、親水基として3重結合および水酸基を有する構造を有することを特徴とする請求項5記載の電解処理方法。

【請求項7】 上記電解処理は電解めっきまたは電解研削であることを特徴とする請求項1記載の電解処理方法。

【請求項8】 清浄剤として非イオン系界面活性剤が添加されていることを特徴とする電解液。

【請求項9】 上記非イオン系界面活性剤が0.01～5%添加されていることを特徴とする請求項8記載の電解液。

【請求項10】 上記非イオン系界面活性剤が0.1～5%添加されていることを特徴とする請求項8記載の電解液。

【請求項11】 上記電解液が硫酸銅水溶液に非イオン系界面活性剤が添加されたものであることを特徴とする請求項8記載の電解液。

【請求項12】 上記非イオン系界面活性剤がフセチレンジオール系界面活性剤、エチレングリコール系界面活性剤、ポリエチレングリコール系界面活性剤および多価アルコール系界面活性剤からなる群より選ばれた少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項8記載の電解液。

【請求項13】 上記フセチレンジオール系界面活性剤が、疎水基としてアルキル基を有し、親水基として3重結合および水酸基を有する構造を有することを特徴とする請求項12記載の電解液。

【請求項14】 電解液を用いて基体上に電解めっきを行うようにした半導体装置の製造方法において、

清浄剤として非イオン系界面活性剤が添加された電解液を用いて電解めっきを行うようにしたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項15】 上記電解液に上記非イオン系界面活性剤が0.01～5%添加されていることを特徴とする請求項14記載の半導体装置の製造方法。

【請求項16】 上記電解液に上記非イオン系界面活性剤が0.1～5%添加されていることを特徴とする請求項14記載の半導体装置の製造方法。

【請求項17】 上記電解液が硫酸銅水溶液に非イオン系界面活性剤が添加されたものであることを特徴とする請求項14記載の半導体装置の製造方法。

【請求項18】 上記基体上に銅の電解めっきを行うようにしたことを特徴とする請求項14記載の半導体装置の製造方法。

【請求項19】 上記非イオン系界面活性剤がフセチレンジオール系界面活性剤、エチレングリコール系界面活性剤、ポリエチレングリコール系界面活性剤および多価アルコール系界面活性剤からなる群より選ばれた少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項14記載の半導体装置の製造方法。

【請求項20】 上記フセチレンジオール系界面活性剤が、疎水基としてアルキル基を有し、親水基として3重結合および水酸基を有する構造を有することを特徴とする請求項19記載の半導体装置の製造方法。

【請求項21】 上記電解処理は電解めっきまたは電解研削であることを特徴とする請求項14記載の半導体装置の製造方法。

【請求項22】 清浄剤として非イオン系界面活性剤が添加されていることを特徴とする電解液。

【請求項23】 上記非イオン系界面活性剤が0.01～5%添加されていることを特徴とする請求項22記載の電解液。

【請求項24】 上記非イオン系界面活性剤が0.1～5%添加されていることを特徴とする請求項22記載の電解液。

【請求項25】 上記電解液が硫酸銅水溶液に非イオン系界面活性剤が添加されたものであることを特徴とする請求項22記載の電解液。

【請求項26】 上記非イオン系界面活性剤がフセチレンジオール系界面活性剤、エチレングリコール系界面活性剤、ポリエチレングリコール系界面活性剤および多価アルコール系界面活性剤からなる群より選ばれた少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項22記載の電解液。

【請求項27】 上記フセチレンジオール系界面活性剤が、疎水基としてアルキル基を有し、親水基として3重結合および水酸基を有する構造を有することを特徴とする請求項26記載の電解液。

【請求項28】 上記電解処理は電解めっきまたは電解研削であることを特徴とする請求項22記載の半導体装置の製造方法。

【請求項29】 上記電解液に上記非イオン系界面活性剤が0.01～5%添加されていることを特徴とする請求項28記載の半導体装置の製造方法。

【請求項30】 上記電解液に上記非イオン系界面活性剤が0.1～5%添加されていることを特徴とする請求項28記載の半導体装置の製造方法。

び配線液を埋め込むように形成する。次に、CMP法により金属膜106を研削して露出105および配線溝金属膜107を形成する。

【0004】低誘電率の層間絶縁膜については、これまで、テトラエトキシラン（TEOS）にフッ素源として、 $\text{CF}_4$ または $\text{NF}_3$ を添加した反応ガスを用いたプラズマCVD法により $\text{SiO}_2/\text{F}$ 膜を形成する方法が提案されてきている。フッ素源として $\text{CF}_4$ を用いる方法では第25回SSDM'93、p. 1611に、フッ素源として $\text{NF}_3$ を用いる後者の方法は第40回応用物理学全国学会連合講演会予備集、1a-2V-9に記載されている。しかしながら、これらの方法では、導入するフッ素量の増加に伴って膜質の劣化に伴う吸湿性の著しい劣化が発生することが報告されている。これに対して、膜質の安定化を目的にして、フッ素を原料ガス製造中に含有する $\text{SiF}_4/\text{O}_2$ 系ガスを用いて $\text{SiO}_2/\text{F}$ 膜を形成する技術が提案されている（第40回応用物理学全国学会連合講演会予備集、31p-2V-11）。

【0005】一方、低抵抗配線として、抵抗率が $1\text{A}$ の抵抗率 $2.5\text{m}\Omega\text{cm}$ に対して $1.55\text{m}\Omega\text{cm}$ と小さいこととエレクトロロイグレーション（EM）特性が優れている点から銅（Cu）配線が最近注目を集めている。しかしながら、このCu配線の採用には、層間絶縁材料として用いられる $\text{SiO}_2$ 中へのCuの拡散や表面酸化、エッチング技術、成膜技術など、解決すべき問題が多いことから、今一歩実用化に至らなかった。特に、上述のダメージまたはデュアルダメージ（Dual Damage）に代表されるような埋め込み配線の場合には、高アスペクト比の溝に安定に成膜を行う技術が必要であるため、従来のスパッタリング法では埋め込み特性が悪く、CVD法ではその原料ガスに含まれる不純物の影響から低抵抗の配線形成が困難であった。

【0006】近年、これらのCu配線の形成手法に加え、つき技術が提案されている（例えば、月刊セミコンダクタラールF1997年12月号）。

【0007】【発明が解決しようとする課題】上述のCuの電解めっきにおいては、めっき液として硫酸銅（ $\text{CuSO}_4$ ）水溶液を用いられているが、この電解めっきプロセスでは、電解液中に気泡が発生したり、陰極に近辺部分へのCuの析出量が増加するなどの問題が指摘されている。特に、ダメージ構造でCuによる埋め込みを考えた場合、これは大きな問題となる。しかも、Cuのめっきを行う下地表面の段差のアスペクト比が大きいときに、下地膜として形成されるバリア層上にCuが露出したアスペクト比に成膜されないため、膜中のボイドの発生が顕著となり、配線の信頼性上大きな問題となる。

【0008】このため、簡便な手法により、電解液を用

いた電解めっきによるCu膜の成膜時に電解液中に発生する気泡を低減し、良好なCu膜の成膜を行うことができる技術が望まれている。また、Cuの電解めっきを行う場合のみならず、電解めっきを行う場合全般に言えることであり、さらには、電解めっき以外の各種の電解処理、例えば電解研磨などを行う場合にも同様である。

【0009】したがって、この発明の目的は、電解処理を行うときに電解液中に発生する気泡の低減を図り、良好な電解処理を行うことができる電解処理方法、この電解処理に用いる電解液およびこの電解液を用いて電解めっきを行う半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0010】【課題を解決するための手段】本発明者は、従来技術が有する上述の課題を解決すべく、鋭意検討を行った。以下にその概要について説明する。

【0011】上述の従来の電解めっき法において電解液として用いられている硫酸銅水溶液は、水溶液であるゆえに微細な段差の底部まで滲入し、成膜反応に参与すると考えられる。しかしながら、表面張力が大きく、濡れ性の悪い基体に対しては特に顕著に浸透の問題が発生する。

【0012】そこで、本発明者は、徹底的検討を行った結果、非イオン（ノニオン）系界面活性剤、例えばアセチレンジオール系界面活性剤を前液として硫酸銅水溶液に添加することにより消泡性を付与することで、この電解液を用いためっき法による金属膜の形成工程において発生する気泡を防止することができ、埋め込み特性など良好な銅配線を安定に形成することができ、このことを見出した。これについて詳細に説明すると次の通りである。

【0013】一般に界面活性剤は、少ない添加量で溶液（この場合は水）の表面張力を低下させることができ（この場合は水）の表面張力を低下させることができ、A、Bはそれぞれ親水基、親水基（親水性）を示しており、通常は長鎖でアミノ系であるのが高活性な濡れ剤の条件とされている。このように、アミノ系界面活性剤は高い濡れ性を達成することができ、発生した泡に対しては安定性を助けてしまうことが報告されている。

【0014】一般的に界面活性剤による泡の安定化については、以下の三つのメカニズムが考えられている。

45 【0015】第1のメカニズムとしては、凝集した界面活性剤の形成が挙げられる。これは、界面活性剤は、気相と液相との界面に吸着しようとする傾向があるためである。取り込まれた気泡は泡膜の内側と外側とに界面活性剤分子を密着させ、一種の膜（泡膜）状に固定される。

【0016】このような状態において、多くの一般的な界面活性剤は形成した膜の中で最もに凝集していく。この界面活性剤層は二つの界面活性剤分子間の分子間力によって形成され、A型構造の親水基に見られるように、気相中に突き出した近接する部分が長鎖で比較的大きい場合には分子間引力も大きくなる。この固体的状態に近い凝集した界面活性剤層は泡膜が重力の作用によって水を押し出しながら膨らんでいくという自然な傾向を阻害する。このため、発生した泡が安定に存在することになる。

【0017】第2のメカニズムとしては、泡膜の壁面作用による泡の安定化が挙げられる。これは、泡の最頂部で界面活性剤の濃度の減少が発生し、表面張力の上昇に伴った表面張力の勾配が生じることによる。

【0018】一般的な界面活性剤は濃度が低く溶媒体積の大きな箇所から表面張力の勾配を少なくするように動くと考えられる。同時に、大きな分子中の親水基は多量の結合した水を引き連れていく。その結果、泡膜の薄

【0019】第3のメカニズムとしては、一般的な界面活性剤の親水基による立体的またはイオン性の反発力による泡の安定化が挙げられる。一般的な界面活性剤は大きな親水基を持つおり、泡膜内の排水が起った場合、泡膜の薄化により、この親水基が接した場合には立体障害による反発が起る。この反発によりさらなる泡膜中の排水が抑制され、泡の安定化に寄与する。このようにイオン性および立体的な反発力に安定化すると、小さい泡が互いに合体しようとするのも妨げられる。合体することによって互いに大きい泡は十分な浮力を持たず、溶液表面に浮き出で破散することができない。

【0020】これに対して、上述の非イオン系のABA型界面活性剤の場合は、親水基が気相中に突き出した形状をしておらず、逆に比較的コンパクトな水平な形状をしている。この構造により、分子間引力はA型界面活性剤と比較して非常に小さく、形成される界面活性剤層の泡は安定化することがない。また、このように分子構造は、界面において他の界面活性剤が泡を安定化させようと凝集する部分が接近して結合しようとするのを妨げ、結果として泡の発生を抑制することができ

【0021】さらに、小さな親水基を持った界面活性剤も表面張力の勾配を少なくするように移動するが、引き連れていく水の量はごくわずかであり、泡膜は安定でなくなり泡は消滅する。

【0022】これに加えて、短い親水基をもった非イオン系界面活性剤は、かなりの立体障害的反発力が強い。これらの界面活性剤には容易に微小な泡（マイクロブロー）が合体し、泡膜内部では排水が引き続き起こって、やがて破散する。このように、上述の泡の消失に

は最適な構造を有することになる。

【0023】このように、電解液に非イオン系界面活性剤を添加した場合には、電解液の表面張力を低下せると同時に、めっき処理、より一般的には電解処理中に電解液に発生した泡を破散する効果が得られる。しかも、この非イオン系界面活性剤の添加量は通常、電解液濃度として数％程度以下で済むことや、電解めっき時の電気化学的抵抗に寄与しないことから、電解めっきなどにより形成される膜中にこの非イオン系界面活性剤が不純物として含有されることもなく、高純度の金属膜の成膜が可能で、信頼性の高い金属配線形成が可能である。

さらに、電解液として非イオン系界面活性剤を添加したものをを用いるだけでよいので、通常の電解めっき装置などの電解処理装置をそのまま用いることができ、容易に実施可能である。

【0024】この発明は、本発明者による上述のような検討に基づいて案出されたものである。

【0025】すなわち、上記目的を達成するために、この発明の第1の発明は、電解液を用いて被処理物の電解処理を行うようにした電解処理方法において、前液として非イオン系界面活性剤が添加された電解液を用いるようにしたことを特徴とするものである。

【0026】ここで、電解処理には、電解めっきや電解研磨などのほか、各種の電解処理に用いることができる。

【0027】この発明の第2の発明は、電解液を用いて非イオン系界面活性剤が添加されていることを特徴とする電解液である。

【0028】ここで、電解液は、電解めっきや電解研磨などのほか、各種の電解処理に用いることができる。【0029】この発明の第3の発明は、電解液を用いて基体上に電解めっきを行うようにした半導体装置の製造方法において、前液として非イオン系界面活性剤が添加された電解液を用いるようにしたことを特徴とするものである。

【0030】この発明において、電解液中の非イオン系界面活性剤の添加量は、極端に少ないと非イオン系界面活性剤の効果が被処理面に形成されないために濡れ性改善効果や前液効果が得られず、また、極端に多いと電解液中に析出が発生したり、処理後に被処理面に非イオン系界面活性剤が残留して汚染の原因となることから、これらのことを考慮して決められる。具体的には、この非イオン系界面活性剤の添加量は、典型的には0.01%以上、好適には0.1%以上で、典型的には5%以下、好適には1%以下である。

【0031】この発明において、非イオン系界面活性剤は、典型的には、アセチレンジオール系界面活性剤、エチレングリコール系界面活性剤、ポリエチレングリコール系界面活性剤および多価アルコール系界面活性剤からなる群より選ばれた少なくとも一種類を含む。【0032】アセチレンジオール系界面活性剤は、典型



て表面に凹凸のない良好な形状のWフライメント56を形成することができる。

【0058】以上、この発明の実施形態について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、この発明の技術的趣意に基づき各種の変形が可能である。

【0059】例えば、上述の実施形態において挙げた数値、構造、プロセス、原料などはあくまでも例に過ぎず、必要に応じて、これらと異なる数値、構造、プロセス、原料などを用いることができる。

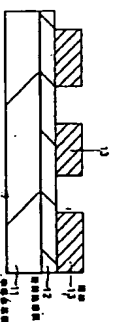
【0060】また、上述の第3の実施形態においては、電解液52として、無水酢酸に酸化剤として過塩素酸を添加し、清溶剤としてアセチレングリコール系の非イオン系界面活性剤を添加したものをを用いているが、例えば、リン酸に酸化剤としてクロム酸を添加し、清溶剤としてアセチレングリコール系の非イオン系界面活性剤を添加したものを電解液52として用いてもよい。

【0061】また、上述の第1の実施形態において用いた電解めっき装置および第3の実施形態において用いた電解めっき装置は一例に過ぎず、必要に応じてこれらと異なる構成の電解めっき装置および電解めっき装置を用いることができる。

【0062】なお、この発明と同様な効果は、界面活性剤としてカチオン系の界面活性剤を用いても得られることでも、このカチオン系の界面活性剤に分類される構造としては以下の構造が挙げられる。アルキルアミン型としては、例えばジメチルアミンモニウムクロライド、テトラメチルアミンモニウムクロライド、ラリルメチルアミンモニウムクロライドおよびラリルトリメチルアミンモニウムクロライドが挙げられる。エタノールアミン型としては、例えばモノエタノールアミンモニウムステアレートおよびトリエタノールアミンモニウムステアレートが挙げられる。ポリエチレングリコール型としては、ヒドロキシエチルステアリルアミンが挙げられる。

【0063】  
【発明の効果】以上説明したように、この発明による電解処理方法によれば、清溶剤として非イオン系界面活性剤が添加された電解液を用いるようにすることにより、電解処理を行うときに電解液中に発生する気泡の低減を図り、良好な電解めっきを行うことができる。

【図2】



清溶剤として非イオン系界面活性剤が添加されていることにより、電解処理を行うときに電解液中に発生する気泡の低減を図り、良好な電解めっきを行うことができる。

【0065】また、この発明による半導体装置の製造方法によれば、清溶剤として非イオン系界面活性剤が添加された電解液を用いて電解めっきを行うようにすることにより、電解めっきを行うときに電解液中に発生する気泡の低減を図り、良好な電解めっきを行うことができる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】この発明の第1の実施形態による半導体装置の製造方法においてCuの電解めっきに用いられる電解めっき装置の一例を示す概略図である。

15 【図2】この発明の第1の実施形態による半導体装置の製造方法を説明するための断面図である。

20 【図3】この発明の第1の実施形態による半導体装置の製造方法を説明するための断面図である。

25 【図4】この発明の第1の実施形態による半導体装置の製造方法を説明するための断面図である。

30 【図5】この発明の第1の実施形態による半導体装置の製造方法を説明するための断面図である。

35 【図6】この発明の第1の実施形態による半導体装置の製造方法を説明するための断面図である。

40 【図7】この発明の第1の実施形態による半導体装置の製造方法を説明するための断面図である。

45 【図8】この発明の第1の実施形態による半導体装置の製造方法を説明するための断面図である。

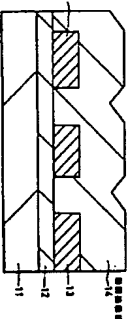
50 【図9】この発明の第3の実施形態によるWフライメントの形成方法において用いられる電解めっき装置の一例を示す概略図である。

55 【図10】この発明の第3の実施形態により形成されたWフライメントを示す概略図である。

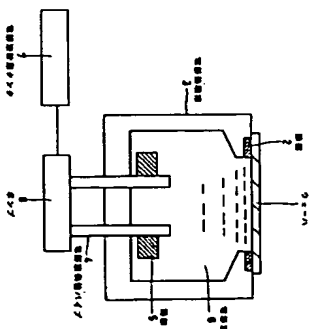
60 【図11】従来のダイシングプロセスによる配線形成方法を説明するための断面図である。

65 【符号の説明】  
1・・・ウェハ、2・・・粘着、3、51・・・電解処理槽、6、52・・・電解液、5・・・電極、12、14・・・層間絶縁膜、15・・・配線溝、16・・・接続孔、17・・・TaN膜、18、19・・・Cu膜、53・・・W膜、54・・・炭素電極、56・・・Wフライメント

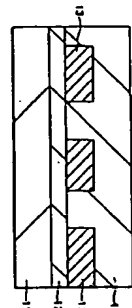
【図3】



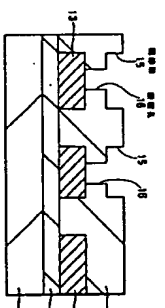
【図1】



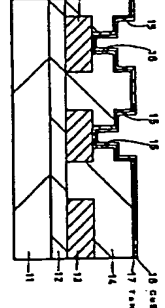
【図4】



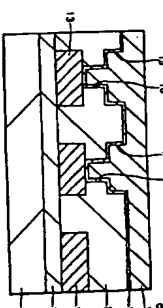
【図5】



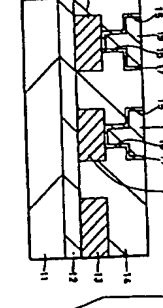
【図6】



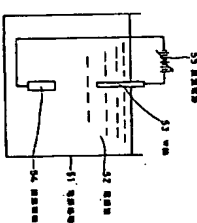
【図7】



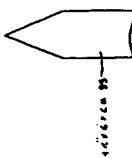
【図8】



【図9】



【図10】



【図1】

